

METHOD FOR RECOVERING SOLVENT AND METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED ORGANOSILANE USING THE SAME

Patent number: JP2004331548
Publication date: 2004-11-25
Inventor: INOUE HIROYUKI; HARADA ISAO; OKITA MASUMIZU; YAMANAKA HIROSHI
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- **International:** C07F7/08; C07F7/00; (IPC1-7): C07F7/08
- **European:**
Application number: JP20030128523 20030507
Priority number(s): JP20030128523 20030507

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2004331548

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a solvent used for a reaction of a hydrogenated organosilane is treated by a simple method, recovered and reused for producing a hydrogenated organosilane.

SOLUTION: The method for recovering a water-insoluble solvent is a method for recovering a solvent after reaction between a halogenated organosilane represented by general formula [1]:
$$R\text{--}SiX_n$$

R is a 1-12C straight-chain, branched or cyclic alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group or aralkyl group; X is a halogen atom; n is an integer of 1-3; when n is 2 or 3, R's each may be the same or different) and a hydrogenating agent in the presence of a water-insoluble solvent and comprises bringing a solution after the reaction into contact with water, separating oil from water, carrying out purification if necessary and adjusting a hydroxy compound content to ≤ 10 wt.%.
COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-331548

(P2004-331548A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷
C07F 7/08

F1
C07F 7/08

B

テーマコード(参考)
4H049

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-128523 (P2003-128523)
(22) 出願日 平成15年5月7日(2003.5.7)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(72) 発明者 井上 博行
山口県下関市彦島迫町7-1-1 下関三井化学株式会社内
(72) 発明者 原田 功
山口県下関市彦島迫町7-1-1 下関三井化学株式会社内
(72) 発明者 大北 益瑞
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
(72) 発明者 山中 洋
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶媒の回収方法及びこれを用いた水素化有機シランの製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】 水素化有機シランの反応に使用した溶媒を、簡便な方法で処理、回収し、水素化有機シランの製造に再利用する方法を提供する。

【解決手段】 非水溶性溶媒の存在下で一般式〔1〕で表されるハロゲン化有機シランと水素化剤とを反応させたのちの溶媒の回収方法であって、反応後の溶液を水と接触させ油水分離し、必要に応じて精製を行ってヒドロキシ化合物の含有量を10重量%以下にすることを特徴とする非水溶性溶媒の回収方法。

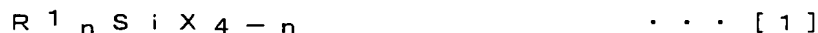
$R^1_n SiX_4 - n$. . . [1]

(式中、 R^1 は炭素数1~12の、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表し、 n は1~3の整数を表し、 n が2または3の場合に於いて R^1 は、それぞれが同一であっても異なってもよい)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶性溶媒の存在下で一般式 [1] で表されるハロゲン化有機シランと水素化剤とを反応させたのちの溶媒の回収方法であって、反応後の溶液を水と接触させたのち油水分離し、必要に応じて精製を行ってヒドロキシ化合物の含有量を 10 重量% 以下にすることを特徴とする非水溶性溶媒の回収方法。



(式中、 R^1 は炭素数 1 ～ 12 の、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表し、 n は 1 ～ 3 の整数を表し、 n が 2 または 3 の場合に於いて R^1 は、それぞれが同一であっても異なってもよい)

【請求項 2】

非水溶性溶媒がメチルフェニルエーテル又は n -ブチルエーテルであることを特徴とする請求項 1 に記載の溶媒の回収方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法により回収した溶媒を水素化有機シランの製造に再使用することを特徴とする水素化有機シランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素化有機シランの製造で使用した溶媒を含む反応混合物から、溶媒を回収する方法、並びにそれを用いた水素化有機シランの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

水素化有機シランの主な用途は、シリコーン、シランカップリング剤、シリル化剤等の機能製品の原料で有ったが、近年では半導体材料のプロセスガスとして層間絶縁膜のドライフォトリジスト材料や、配線材料に用いられることが増えてきている。

【0003】

水素化有機シランの合成方法については、ハロゲン化有機シランを出発原料とし、水素化物を用いて水素化し水素化有機シランを得る方法（例えば、非特許文献 1 または特許文献 1 参照）が良く知られている。

水素化有機シラン反応後の溶媒中に生成した金属錯化合物及び過剰の水素化物の処理は、湿ったエーテル化合物、アルコール類、エーテル化合物およびエステル化合物などを添加し、金属錯化合物及び過剰の水素化物を分解処理（例えば、非特許文献 2 参照）する方法が知られている。

【0004】

しかしながら、この方法では引火点及び発火点の低い溶媒を多量に必要とし、たとえば水素化物が局部的に集まっている所へ、湿ったエーテル、アルコール、エーテル化合物及びエステル化合物を添加すると、激しい発熱反応が起こり、とくに空気の存在するときには溶媒の発火あるいは爆発を引き起こす恐れがあり取扱上の問題がある。

また、分解処理後の溶媒及び生成物の分離は、蒸留及び抽出等、高度な精製装置が必要であり経済性にも問題があった。

この為、従来の方法で水素化有機シランの反応に使用した溶媒を処理、回収して再利用するには、複雑な操作及び設計の必要な、高度な蒸留装置及び抽出装置等で分離する必要があり、水素化有機シランの製造設備の高コストの要因となっている。

【0005】

【非特許文献 1】 J. Am. Chem. Soc., 75, 3753 (1953)

【非特許文献 2】 小方芳郎, “有機化合物の酸化と還元,” p. 770, 南江堂 (1963)

【特許文献 1】 ドイツ公開特許第 851962 号

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、水素化有機シランの反応に使用した溶媒を、簡便な方法で処理、回収し、水素化有機シランの製造に再利用することにより、水素化有機シランを低コストで、安定的に得る技術を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、非水溶性溶媒の存在下にハロゲン化有機シランと水素化剤との反応による水素化有機シランを製造したのちの溶媒の回収方法並びに溶媒の再使用の方法について鋭意検討を重ね、簡便で安全性の高い回収方法並びに再使用法を完成させるに至った。

即ち本発明は、

(1) 非水溶性溶媒の存在下で一般式 [1] で表されるハロゲン化有機シランと水素化剤とを反応させたのち水素化有機シランを製造したのちの溶液の回収方法であって、反応後の溶液を水と接触させ油水分離し、必要に応じて精製を行ってヒドロキシ化合物の含有量を 1 0 重量 % 以下にすることを特徴とする非水溶性溶媒の回収方法。



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 1 2 の、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表し、 n が 2 または 3 の場合に於いて R^1 は、それぞれが同一であっても異なってもよい)

(2) 非水溶性溶媒がメチルフェニルエーテル又は n - ブチルエーテルであることを特徴とする (1) に記載の溶媒の回収方法。

(3) (1) または (2) に記載の方法により回収した溶媒を水素化有機シランの製造に再使用することを特徴とする水素化有機シランの製造方法。

に関する。

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明に於いて使用されるハロゲン化有機シランは、

一般式 [1]



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 1 2 の、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表し、 n が 2 または 3 の場合に於いて R^1 は、それぞれが同一であっても異なってもよい) で表されるものである。具体的には、 R^1 はメチル、エチル、 n - プロピル、 i - プロピル、 n - ブチル、 sec - ブチル、 t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等の直鎖または分岐のアルキル基、ビニル、アリル等のアルケニル基、エチニル、2 - プロピニル等のアルキニル基、フェニル、ナフチル等のアリール基、ベンジル、フェネチル、フェニルイソプロピル、2 - ナフチルメチル、2 - ナフチルエチル等のアラルキル基であり、 n が 2 または 3 の場合に於いて R^1 は、それぞれが同一であっても異なってもよい。更に X はハロゲン原子を表し、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を例示できる。特に R^1 がメチル基であり、 X が塩素であり、 n が 3 であるものが好ましく用いられる。好ましく用いられるハロゲン化有機シランとしては、モノクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、トリクロロメチルシランが例示できる。

【 0 0 0 9 】

本発明の水素化有機シランとは、上記 (1) のハロゲン化有機シランのハロゲン原子が水素に置換されたものをいい、一般式 $R^1_n Si H_{4-n}$ で表される。

水素化剤は、固体金属水素化物や有機金属水素化物が用いられる。

固体金属水素化物を具体的に挙げると、例えば LiH 、 NaH 、 AlH_3 等の 1 個の金属からなる水素化物、或いは $LiAlH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 、 $LiBH_4$ 等の複

合固体金属水素化物が挙げられる。又、有機金属水素化物の具体例としては、 $\text{LiAl}(\text{OMe})\text{H}_3$ 、 $\text{LiAl}(\text{OBun})\text{H}_3$ 、 $\text{LiAl}(\text{OPh})\text{H}_3$ 、 $\text{NaAl}(\text{OBun})\text{H}_3$ 、 $\text{NaAl}(\text{OPh})\text{H}_3$ 、 $\text{KAl}(\text{OBun})\text{H}_3$ 、 $\text{KAl}(\text{OPh})\text{H}_3$ （式中のMeはメチル基、Bunはn-ブチル基、Phはフェニル基表す。）が挙げられる。これらのうち水素化リチウムアルミニウムが好ましく使用できる。

【0010】

また、本発明に於いて使用する溶媒は、後記する回収操作に於いて水を使用するため、水と相分離する非水溶性溶媒を使用する。

非水溶性溶媒とは、25℃の水に対する溶解度が1重量%以下の溶媒であり、水と混合した際、速やかに水相と溶媒相の2相を形成する、相分離の容易な溶媒を意味する。また、相分離を容易にするため、水との密度差が 0.1 g/cm^3 以上の溶媒を使用するのが好ましい。更に好ましくは、密度差が 0.2 g/cm^3 以上の溶媒が望まれる。具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、n-ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、ベンジルメチルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル等のエーテル系溶媒や、n-オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1,3,5-トリメチルメチルベンゼン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、テトラヒドロベンゼン、ジペンテン、デカヒドロナフタレン等の炭化水素系溶媒が例示できる。

中でも、エーテル系の溶媒は、化学的に不活性で、水素化剤を添加しても安定して存在するので好ましく、更にはメチルフェニルエーテルまたはn-ブチルエーテルは、水に対する溶解度が他のエーテル系溶媒より小さいため、優れた分離特性を持つ点から好ましく用いられる。

【0011】

本発明の方法により、反応後のハロゲン化有機シラン、過剰分の水素化剤、金属錯化合物、金属ハロゲン化物等の残さと溶媒を効率的に分離することができる。

水と残さの接触方法は、残さを水の張った容器に添加しても良く、または反応器内の残さ中に直接水を加えても良い。いずれの方法も、発熱を伴うので少量ずつ添加していく必要がある。また過剰分の水素化剤によって水素を放出するので、不活性ガス雰囲気下で水を添加していく必要がある。

次に水と残さを効率よく接触させるために、特に制限されるものではないが、攪拌羽根を使用した攪拌や、ポンプ循環、ホモミキサー、振動器などを用いて行うことができる。

【0012】

十分に水と接触した残さは、非水溶性の溶媒以外は大部分が水に分配され、溶媒相と水相の2相の混合物を形成する。この際、水量は特に制限するものではないが、水量が不十分の場合、水への溶媒を除く残さ分の分配率が低下するので、十分な水量が必要である。通常使用した溶媒の2～10重量倍の水を使用する。

また、一旦溶媒相と水相とを相分離したのち、再度溶媒相に水を加え不溶の残さを、水相に分配する方法を用いても良い。

これらの操作を溶媒相が無色透明になるまで行うか、水と接触させた後濾過を行なっても良い。

水と接触させた後の、溶媒相と水相の分離方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、沈降分離、冷凍分離、遠心分離、抽出分離などを適用できる。上記の方法で回収した非水溶性溶媒は、溶媒由来の一般式 R^1OH で表されるヒドロキシ化合物が含まれている場合がある。

【0013】

ヒドロキシ化合物は、残さ中の金属錯化合物と水との反応によるものと推測される。生成するヒドロキシ化合物は、使用する溶媒によって異なるが、例えば、 PhOH 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ などが挙げられる。

このヒドロキシ化合物は水素化剤と激しく反応し、時として反応中に急激に発泡し、発熱する原因となる。また、ヒドロキシ化合物を含む回収溶媒を再使用した場合、副生成物の増加及び副反応による収率の低下が起こるので、再使用する前に、できるだけ除去しておくことが望ましい。

従って、本発明はこの回収した溶媒を水素化有機シランの製造に再使用するにあたり、このヒドロキシ化合物濃度を10重量%以下まで下げて使用することが好ましい。より好ましくは1重量%以下で使用することが望ましい。

【0014】

ヒドロキシ化合物を除去する方法は、特に限定されるものではないが、アルカリによる除去、蒸留や抽出方法がある。アルカリによる除去は、アルカリ水溶液の入った容器に、回収した溶媒を等量添加し、攪拌機等で十分に混合したのちに、アルカリ水溶液相と溶媒相を、相分離し溶媒相のみを取り出すことにより除去する。使用するアルカリには、比較的安価な NaOH 、 KOH 等を用いることができる。

蒸留の場合には、例えば、単蒸留、共沸蒸留、抽出蒸留、回分蒸留、連続蒸留などの方法が使用できる。抽出の場合には、抽出溶媒相と水相との2相分離が容易であり、抽出溶媒相への分配率が大きい抽出用溶媒を選択し、使用する。例えば、ヘキサン、四塩化炭素、ベンゼン、クロロホルム等が抽出用溶媒として使用できる。

本発明の方法で回収した非水溶性溶媒を再使用することで、産廃処理費用の削減によるコストダウン及び環境問題に対して配慮した水素化有機シランの製造が可能となる。

【0015】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、以下に於いて%は特記する以外は重量%を表す。

【0016】

実施例1

攪拌機、温度計、原料供給管、ガス出口管を備えたジャケット付き30L容量のステンレス製反応器に、メチルフェニルエーテルを10L及び LiAlH_4 粉末25molを仕込み、攪拌混合を行い、更にジャケット部に温水を通液し、反応器のスラリー温度を50℃に調整した。

次に10L容量の原料容器にトリメチルクロロシラン80molを移液し、ここから反応器に、 11mol/hr の速度及び60℃にスラリー温度を保ちながら、トリメチルクロロシランを全量滴下し、65mol（収率81%）のトリメチルシランを得た。

反応後、反応器内に 150L/hr の窒素ガスを通気し、ジャケット部に15℃の冷却水を通液した。その状態で内温を20℃に保ちながら反応器内にプランジャーポンプを使用して、純水を供給した。そして、出口ガスに水素ガスが検出しなくなるのを確認して、供給を止めた。その間、約12molの純水を使用した。

反応器内の液を100L容器に抜き出したところ、 LiOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 LiCl 、 AlCl_3 、等の固形物の析出により、白濁した粘性の強い液体であった。

この液に、30Lの純水を加え、ハンドミキサーで10分間攪拌し静止させて、油相と水相に分離したのち、上層にある油相部を回収した。

油相部を再度、30Lの純水を加え、ハンドミキサーで10分間攪拌したのち静止させ、上層の油相を回収した。

この方法で、ほぼ透明なメチルフェニルエーテル溶媒を回収した。

回収したこのメチルフェニルエーテルを、 $10\mu\text{l}$ のマイクロシリンジで採取しガスクロマトグラフィーに注入、メチルフェニルエーテル中の不純物分析を行ったところ、フェノールが11.2%、検出された。

ガスクロマトグラフィーは島津製GC-14B型(FID)を用い、分析カラムにはJ&

W社のキャピラリーカラムDB-1 (0.32 mm ϕ \times 60 m) を用い分析した。

そこで、実施例1で回収したメチルフェニルエーテル9 Lに、10% NaOH水溶液6 Lを加え、ハンドミキサーで15分間攪拌したのち静止させて、油相と水相に分離したのち、上層にある油相部を回収した。

油相部を再度、30 Lの純水を加え、ハンドミキサーで10分間攪拌したのち静止させ、上層の油相を回収した。

このように、アルカリ洗浄したメチルフェニルエーテルを、再度ガスクロマトグラフィーに注入、メチルフェニルエーテル中の不純物分析を行ったところ、フェノールは0.2%に減少していた。

この洗浄回収したメチルフェニルエーテルを使用して、実施例1と同様にしてトリメチルシランを製造したところ、収率は80%と実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【0017】

比較例1

実施例1で回収したメチルフェニルエーテルをNaOH水溶液で洗浄しないで、実施例1と同様にしてトリメチルシランを製造した。

その結果、反応開始後、すぐに反応器内の温度が100℃を越える急激な温度上昇が起こり、それに伴い圧力の上昇も起きた。この異常反応下で、トリメチルクロロシランを全量滴下した結果、トリメチルシランの収率は、僅か9%であった。

上記の如く、回収したメチルフェニルエーテルを洗浄しないまま、次のトリメチルシランの反応に再使用した場合、異常反応が起こり収率が著しく低下する。

【0018】

【発明の効果】

本発明によって、水素化有機シランの反応に使用した溶媒を、簡便な方法で回収でき、水素化有機シランの反応に再使用することにより、水素化有機シランの製造を、低コストでかつ安定的に行うことができる。

また層間絶縁膜のドライフォトレジスト材料、キャップ膜用途として、水素化有機シランを安価に提供することが可能になり半導体分野においても低コスト化が実現できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ02 VR11 VR23 VS09 VU24 VV06 VV20 VW07
VW13